

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-252080

(43)Date of publication of application : 06.09.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/04

H05B 33/02

H05B 33/10

H05B 33/14

(21)Application number : 2001-047322

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.2001

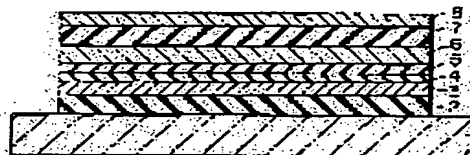
(72)Inventor : MATSUMOTO FUMINAO

(54) ELECTRIC FIELD LIGHT-EMITTING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To realize a stable light-emitting action in a carrier injection type electric field light-emitting element using a polymer material as a substrate.

SOLUTION: An ITO transparent electrode film 3, an organic thin film 5 made of an organic light-emitting material, and a negative electrode film 6 are laminated on the substrate 1 made by a polymer film. The polymer material layer 7 and an inorganic material layer 8 are laminated on each of these electrode films 3, 6 and the organic thin film 5, protect the invasion of water and oxygen into the electrode films 3, 6 and the organic thin film 5, and prevent them from the deterioration. The inorganic material thin film 8 has a high barrier performance against water vapor and oxygen, and is superior in a sealing performance, but in case a direct film formation of the inorganic material thin film 8 is made on the negative electrode film 6 without installing the polymer material layer 7, a film peeling-off and a crack of the inorganic material thin film 8 itself and the deterioration of the substrate 1 easily occur. The electric field light-emitting element in which a characteristic of the substrate is maintained and which has a highly reliable sealing characteristic is obtained by installing the polymer material layer 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.01.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] They are the electroluminescence devices characterized by for said substrate being the film or sheet which used the polymer ingredient as the base material in the electroluminescence devices which have the configuration on which said organic thin film was arranged between these electrode layers that counter with the electrode layer by which the laminating was carried out on the substrate, and the organic thin film by organic luminescent material, and covering said electrode layer and said organic thin film with the cascade screen which consists of a polymer ingredient layer and an inorganic material thin film.

[Claim 2] The thickness of the inorganic material thin film which covers said electrode layer and said organic thin film in electroluminescence devices according to claim 1 is electroluminescence devices characterized by being in the range of 100-500nm.

[Claim 3] Said cascade screens which cover said electrode layer and said organic thin film in electroluminescence devices according to claim 1 or 2 are electroluminescence devices characterized by consisting of two or more said polymer ingredient layer and said two or more inorganic material thin films.

[Claim 4] They are the electroluminescence devices characterized by being the film by which said inorganic material thin film was produced by the sputtering method in claim 1 thru/or electroluminescence devices given in any 1 of 3.

[Claim 5] They are the electroluminescence devices characterized by said inorganic material thin film being a metal oxide film in claim 1 thru/or electroluminescence devices given in any 1 of 4.

[Claim 6] They are the electroluminescence devices characterized by said inorganic material thin film being a metal nitride in claim 1 thru/or electroluminescence devices given in any 1 of 4.

[Claim 7] They are the electroluminescence devices characterized by said inorganic material thin film being a metal membrane in claim 1 thru/or electroluminescence devices given in any 1 of 4.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to electroluminescence devices and actuation stabilization of the light emitting device which used especially an organic luminescent material, more specifically concerning an electroluminescence light emitting device.

[0002]

[Description of the Prior Art] Electroluminescence devices excite an emitter by local migration of the electron within a luminous layer, and an electron hole from the difference in the luminescence excitation device, excite an emitter by the intrinsic-electroluminescence component which emits light only by alternating current electric field, the electron from an electrode, impregnation of an electron hole, and the recombination within the light emitting device layer, and are classified into two with the carrier impregnation mold electroluminescence devices which operate by direct-current electric field.

[0003] although the light emitting device of an intrinsic-electroluminescence mold generally uses as an emitter the inorganic compound which added rare earth metals, such as Mn and Ce, to ZnS, CaS, and SrS, needing about [200V] high alternating current electric field for a drive, that the manufacturing cost of a circumference circuit is high, brightness, and endurance are also inadequate -- etc. -- there is a trouble.

[0004] On the other hand, since a thin film-like organic compound came to be used for carrier impregnation mold electroluminescence devices as a luminous layer, the thing of high brightness came to be obtained. The electroluminescence devices which the electroluminescence devices which consist of an anode plate, an organic hole-injection mobile, an organic electron injectional emitter, and cathode are indicated by Applied Physics Letters, .51 (12) volume, and 913 pages (1987 annual publications), and used the ***** amine for them as an organic hole-injection migration ingredient, and used the aluminum kino rate complex as an organic electron injectional emitter ingredient are reported.

[0005] Recently, various proposals as luminescent material, an electron hole transportation ingredient, an electronic transportation ingredient, and an electrode material are made, and the remarkable property improvement is progressing also in any of luminous efficiency, luminescence reinforcement, the luminescent color, and a light emitting device life. Moreover, development of the light emitting device which used organic polymeric materials, such as polyphenylene vinylene (PPV), as a luminescent material is also prosperous.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It is reported that the organic material used for carrier impregnation mold electroluminescence devices and an electrode material have many which are easy to react by water or oxygen, and degradation of a luminescence property is remarkable under existence of water and oxygen. For this reason, the glass substrate which penetrates neither water nor oxygen is mainly used. Moreover, after forming a light emitting device on a glass substrate, he is trying for a light emitting device not to meet with the open air using an airtight container which is indicated by JP,9-148066,A.

[0007] On the other hand, in the application with important portability, the lighter thinner display

is needed like a cellular phone or a note type personal computer. For this reason, the carrier impregnation mold electroluminescence devices which used the conventional not a glass substrate but polymer ingredient as a substrate are proposed. For example, the electroluminescence devices which used the photo-setting resin substrate with a smooth front face for JP,10-144469,A are indicated. Moreover, in the Japan patent No. 2931211, the sheet plastic which carried out lens processing is used for a substrate. It carries out, and though nothing, it will be necessary to cover with a glass sheet metal metallurgy group cap the light emitting device formed on the substrate, and the semantics which polymer-ized the substrate will be halved by the conventional approach. For this reason, the carrier impregnation mold electroluminescence devices which used the polymer ingredient as a substrate have not yet resulted in utilization.

[0008] This invention is made in view of the actual condition like ****, and aims at realizing stable luminescence actuation in the carrier impregnation mold electroluminescence devices which used the polymer ingredient as a substrate.

[0009]

[Means for Solving the Problem] In the electroluminescence devices which have the configuration on which said organic thin film was arranged between these electrode layers that counter with the electrode layer by which the laminating of the invention of claim 1 was carried out on the substrate, and the organic thin film by organic luminescent material, said substrate is the film or sheet which used the polymer ingredient as the base material, and it is characterized by covering said electrode layer and said organic thin film with the cascade screen which consists of a polymer ingredient layer and an inorganic material thin film.

[0010] Thickness of the inorganic material thin film with which invention of claim 2 covers said electrode layer and said organic thin film in invention of claim 1 is characterized by being in the range of 100-500nm.

[0011] Said cascade screen with which invention of claim 3 covers said electrode layer and said organic thin film in invention of claims 1 or 2 is characterized by consisting of two or more said polymer ingredient layer and said two or more inorganic material thin films.

[0012] Invention of claim 4 is characterized by said inorganic material thin film being film produced by the sputtering method in claim 1 thru/or invention of any one of 3.

[0013] Invention of claim 5 is characterized by said inorganic material thin film being a metal oxide film in claim 1 thru/or invention of any one of 4.

[0014] Invention of claim 6 is characterized by said inorganic material thin film being a metal nitride in claim 1 thru/or invention of any one of 4.

[0015] Invention of claim 7 is characterized by said inorganic material thin film being a metal membrane in claim 1 thru/or invention of any one of 4.

[0016]

[Embodiment of the Invention] By covering the light emitting device by the electrode layer and the organic thin film which were formed on this substrate with the layered product which consists of a polymer ingredient layer and an inorganic material thin film, it can prevent the water from the outside to a light emitting device, and penetration of oxygen for the property of the light weight of a polymer substrate, and a thin shape as it is, and can prevent degradation of a light emitting device while the substrate of the polymer which reduced moisture vapor transmission and oxygen permeability is used for this invention.

[0017] The oxygen permeability and moisture vapor transmission of a polymer ingredient change greatly with classes of polymer. The oxygen permeability in the polyethylene terephthalate (PET) said to excel in gas barrier property comparatively is four (ml-mm/m².24 H-atm) extent, and it is difficult to cover a component with a single polymer ingredient and to protect penetration of water or oxygen from the exterior.

[0018] On the other hand, inorganic materials, such as a metal oxide film, a metal nitride, and a metal membrane, can prevent transparency of a steam or oxygen also in a thin film condition. Although there is the approach of producing a metallic oxide by heating after applying to the film production approach of an inorganic material thin film vacuum deposition, the sputtering method, and the organic metal ingredient that is easy to pyrolyze etc., the inorganic thin film formed by

sputtering can be considered as precise membrane structure, and is excellent in the closure engine performance.

[0019] Sputtering is the approach of making the accelerated ion particle collide with a target ingredient, dispersing a target ingredient physically with the energy of the collision, and producing a thin film. However, since the light emitting device which consists of an organic luminescent material deteriorates remarkably by energy particle like the accelerated ion, it cannot expose directly the light emitting device formed on the substrate to a sputtering environment. Moreover, inorganic material thin films, such as the above-mentioned metal oxide film, a metal nitride, and a metal membrane, will produce film exfoliation and a crack according to the stress in the film, or the external force from the outside as the thickness increases.

[0020] Then, after covering the light emitting device formed on the polymer substrate with polymer resin, such as an acrylic, epoxy, and polyimide, the covering film with high closure capacity was able to be obtained by carrying out the laminating of the inorganic thin films, such as a metal oxide film, a metal nitride, and a metal membrane, without degrading a light emitting device. An example explains to a detail below.

[0021] (Example 1) Drawing 1 is an outline block diagram for explaining the laminated structure in the 1st thru/or the 4th example of the electroluminescence devices of this invention, and, as for the cathode film and 7, the substrate according [one] to a polymer film and the organic thin film according [2 / 5] to an organic luminescent material in the SiO_x film and 3 according [the ITO transparent electrode film and 4] to a hole injection layer, and 6 are [a polymer ingredient layer and 8] inorganic material thin films among drawing.

[0022] The polycarbonate (PC) film with a thickness of 100 micrometers was dried at 100 degrees C after ultrasonic cleaning in a drainage system cleaning agent and isopropyl alcohol. The SiO_x film (x:1.5-2.5) 2 was produced by 300nm thickness by the sputtering method on one side of this substrate 1 by using this film as a substrate 1. Then, the ITO transparence electric conduction film 3 was produced by the thickness of 120nm by the spatter to the field side where a substrate is the same. Substrate temperature at the time of film production of the ITO transparent electrode film 2 was made into 100 degrees C in consideration of the thermal resistance of PC.

[0023] Next, as a hole injection layer 4, N, N'-bis(3-methylphenyl)-N, N'-diphenyl-[1, 1'-biphenyl]-4, and 4'diamine (TPD) were formed by 30nm, and 50nm (Alq₃) of tris(8-quinolinolato) aluminum(s) was further produced with vacuum deposition as an organic thin film 5 by organic luminescent material.

[0024] It pulled, thickness carried out 100nm vapor codeposition of continuation magnesium and the silver so that the presentation ratio might be set to 10:1, and the upper electrode (cathode film 6) of a light emitting device was formed. Then, ultraviolet rays were irradiated and resin was stiffened, after applying the photo-setting resin 3052 by Three Bond Co., Ltd. as a polymer ingredient layer 7.

[0025] Next, the inorganic material thin film 8 by oxidation silicone film SiO_x (x:1.5-2.5) was produced by the thickness of the range of 30 to 1000nm by the sputtering method. The sputtering gas at this time is the mixed gas of an argon and oxygen.

[0026] (Example 2) The polycarbonate (PC) film with a thickness of 100 micrometers was dried at 100 degrees C after ultrasonic cleaning in a drainage system cleaning agent and isopropyl alcohol. The SiO_x film (x:1.5-2.5) 2 was produced by the thickness of 200nm by the sputtering method to this substrate 1 by using this film as a substrate 1.

[0027] Then, the ITO transparence electric conduction film 3 was produced by the thickness of 120nm by the sputtering method. Next, as a hole injection layer 4, N, N'-bis(3-methylphenyl)-N, N'-diphenyl-[1, 1'-biphenyl]-4, and 4'diamine (TPD) were formed by 30nm, and tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq₃) was further produced by the thickness of 50nm with vacuum deposition as an organic thin film 5 by organic luminescent material.

[0028] It pulled, 100nm vapor codeposition of continuation magnesium and the silver was carried out so that the presentation ratio might be set to 10:1, and the upper electrode (cathode 6) of a light emitting device was formed. Then, ultraviolet rays were irradiated and resin was stiffened, after applying the photo-setting resin 3052 by Three Bond Co., Ltd. as a polymer ingredient layer

7. Next, the inorganic material thin film 8 by the oxidation aluminum film AlOx of 100nm of thickness ($x:1.5-2.5$) was produced by the sputtering method. The sputtering gas at this time is the mixed gas of an argon and oxygen.

[0029] (Example 3) The polyether ape phon film with a thickness of 100 micrometers was dried at 100 degrees C after ultrasonic cleaning in a drainage system cleaning agent and isopropyl alcohol. The SiOx film ($x:1.5-2.5$) 2 was produced by the thickness of 200nm by the sputtering method to both sides of this substrate 1 by using this film as a substrate 1. Then, the ITO transparence electric conduction film 3 was produced by the thickness of 120nm by the spatter only as well as field of one of the two.

[0030] Next, N, N'-bis(3-methylphenyl)-N, N'-diphenyl-[1, 1'-biphenyl]-4, and 4'diamine (TPD) were produced by 30nm as a hole injection layer 4, and tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq3) was further produced by the thickness of 50nm with vacuum deposition as an organic thin film 5 by organic luminescent material.

[0031] It pulled, 100nm vapor codeposition of continuation magnesium and the silver was carried out so that the presentation ratio might be set to 10:1, and the upper electrode (cathode film 6) of a light emitting device was formed. Then, ultraviolet rays were irradiated and resin was stiffened, after applying the photo-setting resin 3052 by Three Bond Co., Ltd. as a polymer ingredient layer 7. Next, the inorganic material thin film 8 by the nitriding aluminum film AlNx of 100nm of thickness ($x:0.5-1.0$) was produced by the sputtering method. The sputtering gas at this time is the mixed gas of an argon and nitrogen.

[0032] (Example 4) The polyether ape phon film with a thickness of 100 micrometers was dried at 100 degrees C after ultrasonic cleaning in a drainage system cleaning agent and isopropyl alcohol like the example 3. The film was produced by the SiOx film ($x:1.5-2.5$) 2 and the thickness of 200nm by the spatter to both sides of this substrate 1 by using this film as a substrate 1. Then, the ITO transparence electric conduction film 3 was produced by the thickness of 120nm by the spatter only as well as field of one of the two. Next, 50nm (Alq3) of tris(8-quinolinolato) aluminum(s) was produced with vacuum deposition as a hole injection layer 4 as N, N'-bis(3-methylphenyl)-N, N'-diphenyl-[1, 1'-biphenyl]-4, and an organic thin film 5 according 4'diamine (TPD) to 30nm and an organic luminescent material.

[0033] It pulled, 100nm vapor codeposition of continuation magnesium and the silver was carried out so that the presentation ratio might be set to 10:1, and the upper electrode (cathode 6) of a light emitting device was formed. Then, ultraviolet rays were irradiated and resin was stiffened, after applying the photo-setting resin 3052 by Three Bond Co., Ltd. as a polymer ingredient layer 7. Next, the inorganic material film 8 by the metal aluminum film of 100nm of thickness was produced by the sputtering method. The sputtering gas at this time is argon gas.

[0034] (Example 5) The same sign as drawing 1 is given to the part which drawing 2 is an outline block diagram for explaining the laminated structure in the 5th example of the electroluminescence devices of this invention, and 7a and 7b are the 1st and 2nd inorganic material thin films among drawing, respectively for the 1st and the 2nd polymer ingredient layer, and 8a and 8b, in addition has the same function as drawing 1.

[0035] The polyether ape phon film with a thickness of 100 micrometers was dried at 100 degrees C after ultrasonic cleaning in a drainage system cleaning agent and isopropyl alcohol like the example 3. The SiOx film ($x:1.5-2.5$) 2 was produced by the thickness of 200nm by the sputtering method to both sides of this substrate 1 by using this film as a substrate 1. Then, the ITO transparence electric conduction film 3 was produced by the thickness of 120nm by the spatter only as well as field of one of the two.

[0036] Next, N, N'-bis(3-methylphenyl)-N, N'-diphenyl-[1, 1'-biphenyl]-4, and 4'diamine (TPD) were produced by the thickness of 30nm as a hole injection layer 4, and tris(8-quinolinolato) aluminum (Alq3) was further produced by the thickness of 50nm with vacuum deposition as an organic thin film 5 by organic luminescent material.

[0037] It pulled, 100nm vapor codeposition of continuation magnesium and the silver was carried out so that the presentation ratio might be set to 10:1, and the upper electrode (cathode film 6) of a light emitting device was formed. Then, ultraviolet rays were irradiated and resin was stiffened, after applying the photo-setting resin 3052 by Three Bond Co., Ltd. as polymer

ingredient layer 7a. Next, oxidation silicone film SiOx (x:1.5-2.5) of 80nm of thickness was produced by the sputtering method. Then, ultraviolet rays were irradiated and resin was stiffened, after applying again the photo-setting resin 3052 by Three Bond Co., Ltd. (polymer ingredient layer 7b). Next, the laminating of the oxidation silicone film SiOx (x:1.5-2.5) of 80nm of thickness was carried out by the sputtering method (inorganic material thin film 8b).

[0038] (Example 1 of a comparison) After forming the light emitting device which consists of TPD and Alq3 on (Polycarbonate PC) film with a thickness of 100 micrometers like an example 1, the polymer ingredient layer 7 by the photo-setting resin was not applied, but thickness produced the inorganic material thin film 8 by the direct SiOx film (x:1.5-2.5) in 30 to 1000nm on the light emitting device.

[0039] the electroluminescence devices shown in the example 1 and the example 1 of a comparison — 70-degree C constant temperature — the luminescence change on the strength when driving on the conditions from which current density serves as 10 mA/cm² within a layer was investigated. Time amount until the oxygen permeability and luminescence reinforcement of a substrate which created the light emitting device become half [early] is summarized in Table 1 and 2. The result of the electroluminescence devices shown in the example 1 is Table 1, and the result of the electroluminescence devices shown in the example 1 of a comparison is Table 2.

[0040]

[Table 1]

膜厚(nm)	30	50	100	200	500	1000
素子寿命(H)	50	50	200	200	200	50
膜はがれ クラックの有無	無	無	無	無	無	有

[0041]

[Table 2]

膜厚(nm)	30	50	100	200	500	1000
素子寿命(H)	0	0	0	0	0	0
膜はがれ クラックの有無	無	無	有	有	有	有

[0042] In Table 1, time amount until luminescence reinforcement becomes half [early] was able to be sharply lengthened by setting thickness of silicon oxide to 100nm or more. However, when the thickness of silicon oxide was set to 1000nm, the crack arose on the film, and the closure effectiveness was not accepted. It turns out that it deteriorated when the electroluminescence devices shown in the example of a comparison (Table 2) did not emit light at all but an oxidation silicone film was formed. Moreover, it turns out that film peeling and a crack shall be accepted when the thickness of silicon oxide is thin, and the polymer ingredient layer 7 (7a, 7b) formed on the light emitting device shall not break the inorganic material thin film 8 (8a, 8b) easily compared with the electroluminescence devices shown in the example 1.

[0043] the electroluminescence devices shown in examples 2-5 — 70-degree C constant temperature — the luminescence change on the strength when driving on the conditions from

which current density serves as 10 mA/cm² within a layer was investigated. Time amount until luminescence reinforcement becomes half [early] is summarized in Table 3.

[0044]

[Table 3]

サンプル	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
素子寿命(H)	200	200	200	200

[0045] A metal nitride and a metal membrane also have the same effectiveness as a metal oxide film as an inorganic material thin film 8 (8a, 8b). Moreover, also in the inorganic material thin film of thin thickness, the closure effectiveness can be acquired by carrying out the laminating of the polymer ingredient layer 7 (7a, 7b) and the inorganic material thin film 8 (8a, 8b) to many layers, as shown in the example 5.

[0046]

[Effect of the Invention] In the electroluminescence devices which have the configuration in which the organic thin film by organic luminescent material was arranged on inter-electrode [which counters] according to invention of claim 1 By the substrate with which the laminating of an electrode layer and the organic thin film is carried out being the film or sheet which used the polymer ingredient as the base material, and covering an organic thin film and an electrode layer with the layered product which consists of a polymer ingredient and an inorganic material thin film A light emitting device can be formed into a high life, without spoiling the property of the film which used as the base material the polymer ingredient that it was thin and light, or a sheet.

[0047] A light emitting device can be formed into a high life, without spoiling the property of the film which used as the base material the thin polymer ingredient of being light, by setting to 100-500nm thickness of the inorganic material thin film which covers a component in the electroluminescence devices by invention of claim 1, or a sheet according to invention of claim 2.

[0048] According to invention of claim 3, in the light emitting device by invention of claims 1 or 2, a light emitting device can be formed into a high life using the inorganic material thin film of thinner thickness by forming the cascade screen which consists of a polymer ingredient layer and an inorganic material thin film from two or more polymer ingredient layer and two or more inorganic material thin film layers.

[0049] According to invention of claim 4, in claim 1 thru/or the electroluminescence devices by invention of any one of 3, a light emitting device can be formed into a high life by producing an inorganic material thin film by the sputtering method.

[0050] using an inorganic material thin film as a metal oxide film in claim 1 thru/or the electroluminescence devices by invention of any one of 4 according to invention of claim 5 — a light emitting device can be formed into a high life.

[0051] making an inorganic material thin film into a metal nitride in claim 1 thru/or the electroluminescence devices by invention of any one of 4 according to invention of claim 6 — a light emitting device can be formed into a high life.

[0052] making an inorganic material thin film into a metal membrane in claim 1 thru/or the electroluminescence devices by invention of any one of 4 according to invention of claim 7 — a light emitting device can be formed into a high life.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is an outline block diagram for explaining the laminated structure in the 1st thru/or the 4th example of the electroluminescence devices of this invention.

[Drawing 2] It is an outline block diagram for explaining the laminated structure in the 5th example of the electroluminescence devices of this invention.

[Description of Notations]

1 [— A hole injection layer, 5 / — The organic thin film by organic luminescent material, 6 / — The cathode film, 7 / — A polymer ingredient layer, 7a / — The 1st polymer ingredient layer 7b / — The 2nd polymer ingredient layer 8 / — An inorganic material thin film, 8a / — The 1st inorganic material thin film, 8b / — 2nd inorganic material thin film.] — The substrate by the polymer film, 2 — The SiO_x film, 3 — The ITO transparent electrode film, 4

[Translation done.]

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- ## DRAWINGS

2006/12/06

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-252080

(P2002-252080A)

(43) 公開日 平成14年9月6日 (2002.9.6)

(51) Int.Cl.

識別記号

F I

キーワード(参考)

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/04

3 K 0 0 7

33/02

33/02

33/10

33/10

33/14

33/14

A

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願2001-47322(P2001-47322)

(22) 出願日

平成13年2月22日 (2001.2.22)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 松本 文直

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 100079843

弁理士 高野 明近 (外2名)

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB18 CA06 CB01 DA01

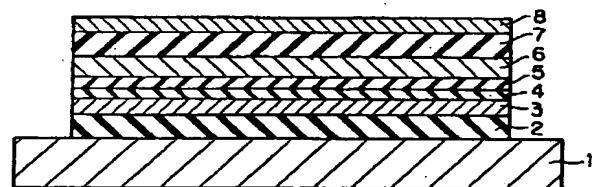
DB03 EA01 EB00 FA01 FA02

(54) 【発明の名称】 電界発光素子

(57) 【要約】

【課題】 基板としてポリマー材料を使用したキャリア注入型電界発光素子において、安定した発光動作を実現する。

【解決手段】 ポリマーフィルムによる基板1には、ITO透明電極膜3、有機発光材料による有機薄膜5、陰極膜6が積層される。これらの各電極膜3、6及び有機薄膜5上には、ポリマー材料層7及び無機材料層8が積層され、電極膜3、6及び有機薄膜5に対する水や酸素の進入を防ぎ、劣化を防止する。無機材料薄膜8は水蒸気や酸素のバリアー性能が高く、封止性能に優れているが、ポリマー材料層7を設けることなく陰極膜6に直接に製膜すると、無機材料薄膜8自体の膜剥離及び亀裂や、基板1の劣化が容易に生じる。ポリマー材料層7を設けることにより、基板の特性を維持し、かつ信頼性の高い封止特性をもった電界発光素子が得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に積層された電極膜と有機発光材料による有機薄膜とにより、対向する該電極膜間に前記有機薄膜が配された構成を有する電界発光素子において、前記基板は、ポリマー材料を基材としたフィルムもしくはシートであり、かつ前記電極膜及び前記有機薄膜は、ポリマー材料層と無機材料薄膜からなる積層膜によって被覆されていることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 請求項1に記載の電界発光素子において、前記電極膜及び前記有機薄膜を被覆する無機材料薄膜の膜厚は、100～500nmの範囲にあることを特徴とする電界発光素子。

【請求項3】 請求項1または2に記載の電界発光素子において、前記電極膜及び前記有機薄膜を被覆する前記積層膜は、複数の前記ポリマー材料層及び複数の前記無機材料薄膜からなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1に記載の電界発光素子において、前記無機材料薄膜は、スパッタリング法によって製膜された膜であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれか1に記載の電界発光素子において、前記無機材料薄膜は、金属酸化膜であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項6】 請求項1ないし4のいずれか1に記載の電界発光素子において、前記無機材料薄膜は、金属窒化膜であることを特徴とする電界発光素子。

【請求項7】 請求項1ないし4のいずれか1に記載の電界発光素子において、前記無機材料薄膜は、金属膜であることを特徴とする電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電界発光素子、より具体的にはエレクトロルミネッセンス発光素子に関するものであり、特に有機発光材料を使用した発光素子の作動安定化に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子は、その発光励起機構の違いから、発光層内での電子や正孔の局所的な移動により発光体を励起し、交流電界でのみ発光する真性電界発光素子と、電極からの電子と正孔の注入とその発光素子層内での再結合により発光体を励起し、直流電界で作動するキャリア注入型電界発光素子との2つに分類される。

【0003】真性電界発光型の発光素子は、一般にZnS、CaS、SrSにMnやCeなどの希土類金属を添加した無機化合物を発光体とするものであるが、駆動に200V程度の高い交流電界を必要とすること、周辺回路の製造コストが高いこと、輝度や耐久性も不充分であるなどの問題点がある。

【0004】一方、キャリア注入型電界発光素子は、発光層として薄膜状有機化合物を用いるようになってから

高輝度のものが得られるようになった。Applied Physics Letters、51(12)巻、913頁(1987年刊)には、陽極、有機正孔注入移動体、有機電子注入性発光体及び陰極からなる電界発光素子が開示されており、有機正孔注入移動材料として芳香族第アミンを使用し、また有機電子注入性発光体材料としてアルミニウムキノレート錯体を使用した電界発光素子について報告されている。

【0005】最近では発光材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、電極材料として様々な提案がなされており、発光効率、発光強度、発光色、発光素子寿命のいずれにおいても目覚ましい特性改善が進んでいる。また、ポリフェニレンビニレン(PPV)などの有機高分子材料を発光材料として使用した発光素子の開発もさかんである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】キャリア注入型電界発光素子に使用される有機材料や電極材料は水や酸素によって反応しやすいものが多く、水や酸素の存在下においては発光特性の劣化が著しいことが報告されている。このため、水や酸素を透過しないガラス基板が主として用いられている。また、ガラス基板上に発光素子を形成したのち、例えば特開平9-148066号公報に開示されているような気密性容器を用いて発光素子が外気に接することがないようにしている。

【0007】一方、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータのように携帯性が重要である用途においては、より軽く、より薄型の表示装置が必要とされている。このため、従来のガラス基板ではなくポリマー材料を基板として利用したキャリア注入型電界発光素子が提案されている。例えば特開平10-144469号公報には、表面が平滑な光硬化性樹脂基板を使用した電界発光素子について記載されている。また、日本国特許第2931211号では、レンズ加工したプラスチックシートを基板に使用している。しなしながら、従来の方法では基板上に形成した発光素子をガラス薄板や金属キャップで被覆する必要があり、基板をポリマー化した意味が半減してしまう。このため、ポリマー材料を基板として使用したキャリア注入型電界発光素子はいまだ実用化に至っていない。

【0008】本発明は、上述のごとき実情に鑑みてなされたものであり、基板としてポリマー材料を使用したキャリア注入型電界発光素子において、安定した発光動作を実現することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1の発明は、基板上に積層された電極膜と有機発光材料による有機薄膜とにより、対向する該電極膜間に前記有機薄膜が配された構成を有する電界発光素子において、前記基板は、ポリマー材料を基材としたフィルムもしくはシートであり、かつ前記電極膜及び前記有機薄膜は、ポリマー材料層と無機材料薄膜からなる積層膜によって被覆されているこ

とを特徴としたものである。

【0010】請求項2の発明は、請求項1の発明において、前記電極膜及び前記有機薄膜を被覆する無機材料薄膜の膜厚は、100～500nmの範囲にあることを特徴としたものである。

【0011】請求項3の発明は、請求項1または2の発明において、前記電極膜及び前記有機薄膜を被覆する前記積層膜は、複数の前記ポリマー材料層及び複数の前記無機材料薄膜からなることを特徴としたものである。

【0012】請求項4の発明は、請求項1ないし3のいずれか1の発明において、前記無機材料薄膜は、スパッタリング法によって製膜された膜であることを特徴としたものである。

【0013】請求項5の発明は、請求項1ないし4のいずれか1の発明において、前記無機材料薄膜は、金属酸化膜であることを特徴としたものである。

【0014】請求項6の発明は、請求項1ないし4のいずれか1の発明において、前記無機材料薄膜は、金属窒化膜であることを特徴としたものである。

【0015】請求項7の発明は、請求項1ないし4のいずれか1の発明において、前記無機材料薄膜は、金属膜であることを特徴としたものである。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明は、水蒸気透過率及び酸素透過率を低減したポリマーの基板を使用するとともに、該基板上に形成した電極膜と有機薄膜による発光素子をポリマー材料層と無機材料薄膜から成る積層体によって被覆することによって、ポリマー基板の軽量、薄型という特性をそのままに、外部から発光素子への水や酸素の進入を防ぎ、発光素子の劣化を防止することができるものである。

【0017】ポリマー材料の酸素透過率及び水蒸気透過率はポリマーの種類によって大きく異なる。比較的ガスバリア性に優れているといわれるポリエチレンテレフタレート（PET）における酸素透過率は4（ $\text{ml} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{H} \cdot \text{atm}$ ）程度であり、単一のポリマー材料で素子を被覆し、外部から水や酸素の進入を防ぐことは難しい。

【0018】これに対して、金属酸化膜、金属窒化膜、金属膜等の無機材料は薄膜状態においても水蒸気や酸素の透過を防ぐことが可能である。無機材料薄膜の製膜方法には蒸着法、スパッタリング法及び熱分解しやすい有機金属材料を塗布したのち加熱することによって金属酸化物を製膜する方法などがあるが、スパッタリングによって形成した無機薄膜は緻密な膜構造とすることが可能であり、封止性能に優れている。

【0019】スパッタリングとは、加速したイオン粒子をターゲット材料に衝突させ、その衝突のエネルギーによってターゲット材料を物理的に飛散させて薄膜を製膜する方法である。しかしながら、有機発光材料から成る

発光素子は加速したイオンのようなエネルギー粒子によって著しく劣化するため、基板上に形成した発光素子をスパッタリング環境に直接さらすことはできない。また、上記金属酸化膜、金属窒化膜、金属膜等の無機材料薄膜は、その膜厚が増加するに従って膜内の応力や外部からの外力によって膜剥離や亀裂を生じてしまう。

【0020】そこで、ポリマー基板上に形成した発光素子をアクリル、エポキシ、ポリイミド等のポリマー樹脂で被覆したのち、金属酸化膜、金属窒化膜、金属膜等の無機薄膜を積層することによって、発光素子を劣化させることなく高い封止能力をもった被覆膜を得ることができた。以下実施例にて詳細に説明する。

【0021】（実施例1）図1は、本発明の電界発光素子の第1ないし第4の実施例における積層構造を説明するための概略構成図で、図中、1はポリマーフィルムによる基板、2は SiO_x 膜、3はITO透明電極膜、4は正孔注入層、5は有機発光材料による有機薄膜、6は陰極膜、7はポリマー材料層、8は無機材料薄膜である。

【0022】厚さ100 μm のポリカーボネイト（PC）フィルムを水系洗浄剤及びイソプロピルアルコール中で超音波洗浄後、100℃で乾燥した。このフィルムを基板1として、該基板1の片面に、スパッタリング法により SiO_x 膜（ $x: 1.5 \sim 2.5$ ）2を300nmの膜厚で製膜した。続いて、基板の同じ面側にスパッタリング法によりITO透明導電膜3を120nmの厚さで製膜した。ITO透明電極膜2の製膜時の基板温度はPCの耐熱性を考慮して100℃とした。

【0023】次に正孔注入層4として、 $\text{N, N'-bis (3-methylphenyl) -N, N'-diphenyl - [1, 1'-biphenyl] - 4, 4'-diamine (TPD)}$ を30nmで成膜し、さらに有機発光材料による有機薄膜5として $\text{tris (8-quinolinolato) aluminum (Alq3)}$ を真空蒸着で50nm製膜した。

【0024】ひき続きマグネシウムと銀をその組成比が10:1となるように厚さが100nm共蒸着して発光素子の上電極（陰極膜6）を形成した。続いてポリマー材料層7としてスリーボンド社製の光硬化性樹脂3052を塗布したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させた。

【0025】次に、スパッタリング法によって酸化シリコン膜 SiO_x （ $x: 1.5 \sim 2.5$ ）による無機材料薄膜8を30から1000nmの範囲の厚さで製膜した。このときのスパッタガスはアルゴンと酸素の混合ガスである。

【0026】（実施例2）厚さ100 μm のポリカーボネイト（PC）フィルムを水系洗浄剤及びイソプロピルアルコール中で超音波洗浄後、100℃で乾燥した。このフィルムを基板1として、該基板1にスパッタリング

法により、 SiO_x 膜 ($x: 1.5 \sim 2.5$) 2を200nmの厚さで製膜した。

【0027】続いて、スパッタリング法によりITO透明導電膜3を120nmの厚さで製膜した。次に正孔注入層4として、 N 、 N' -bis(3-methylphenyl)- N 、 N' -diphenyl-[1, 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine (TPD) を30nmで成膜し、さらに有機発光材料による有機薄膜5としてtris(8-quinolinolato)aluminum (Alq3) を真空蒸着で50nmの厚さで製膜した。

【0028】ひき続きマグネシウムと銀をその組成比が10:1となるように100nm共蒸着して発光素子の上電極(陰極6)を形成した。続いてポリマー材料層7としてスリーボンド社製の光硬化性樹脂3052を塗布したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させた。次に、スパッタリング法によって膜厚100nmの酸化アルミニウム膜 AlO_x ($x: 1.5 \sim 2.5$) による無機材料薄膜8を製膜した。このときのスパッタガスはアルゴンと酸素の混合ガスである。

【0029】(実施例3) 厚さ100 μm のポリエーテルサルホンフィルムを水系洗浄剤及びイソプロピルアルコール中で超音波洗浄後、100℃で乾燥した。このフィルムを基板1として、該基板1の両面にスパッタリング法により、 SiO_x 膜 ($x: 1.5 \sim 2.5$) 2を200nmの厚さで製膜した。続いて片方の面だけに同じくスパッタ法でITO透明導電膜3を120nmの厚さで製膜した。

【0030】次に正孔注入層4として N 、 N' -bis(3-methylphenyl)- N 、 N' -diphenyl-[1, 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine (TPD) を30nmで製膜し、さらに有機発光材料による有機薄膜5としてtris(8-quinolinolato)aluminum (Alq3) を真空蒸着で50nmの厚さで製膜した。

【0031】ひき続きマグネシウムと銀をその組成比が10:1となるように100nm共蒸着して発光素子の上電極(陰極膜6)を形成した。続いてポリマー材料層7としてスリーボンド社製の光硬化性樹脂3052を塗布したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させた。次に、スパッタリング法によって膜厚100nmの窒化アルミニウム膜 AlN_x ($x: 0.5 \sim 1.0$) による無機材料薄膜8を製膜した。このときのスパッタガスはアルゴンと窒素の混合ガスである。

【0032】(実施例4) 実施例3と同様に厚さ100 μm のポリエーテルサルホンフィルムを水系洗浄剤及びイソプロピルアルコール中で超音波洗浄後、100℃で乾燥した。このフィルムを基板1として、該基板1の両面にスパッタ法により、 SiO_x 膜 ($x: 1.5 \sim 2.5$) 2と200nmの厚さで製膜した。続いて片方の面

だけに同じくスパッタ法でITO透明導電膜3を120nmの厚さで製膜した。次に正孔注入層4として N 、 N' -bis(3-methylphenyl)- N 、 N' -diphenyl-[1, 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine (TPD) を30nm、有機発光材料による有機薄膜5としてtris(8-quinolinolato)aluminum (Alq3) を真空蒸着で50nm製膜した。

【0033】ひき続きマグネシウムと銀をその組成比が10:1となるように100nm共蒸着して発光素子の上電極(陰極6)を形成した。続いてポリマー材料層7としてスリーボンド社製の光硬化性樹脂3052を塗布したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させた。次に、スパッタリング法によって膜厚100nmの金属アルミニウム膜による無機材料膜8を製膜した。このときのスパッタガスはアルゴンガスである。

【0034】(実施例5) 図2は、本発明の電界発光素子の第5の実施例における積層構造を説明するための概略構成図で、図中、7a、7bはそれぞれ第1及び第2のポリマー材料層、8a、8bはそれぞれ第1及び第2の無機材料薄膜で、その他図1と同様の機能を有する部分には、図1と同じ符号が付してある。

【0035】実施例3と同様に厚さ100 μm のポリエーテルサルホンフィルムを水系洗浄剤及びイソプロピルアルコール中で超音波洗浄後、100℃で乾燥した。このフィルムを基板1として、該基板1の両面にスパッタリング法により、 SiO_x 膜 ($x: 1.5 \sim 2.5$) 2を200nmの厚さで製膜した。続いて片方の面だけに同じくスパッタ法でITO透明導電膜3を120nmの厚さで製膜した。

【0036】次に正孔注入層4として N 、 N' -bis(3-methylphenyl)- N 、 N' -diphenyl-[1, 1'-biphenyl]-4, 4'-diamine (TPD) を30nmの厚さで製膜し、さらに有機発光材料による有機薄膜5としてtris(8-quinolinolato)aluminum (Alq3) を真空蒸着で50nmの厚さで製膜した。

【0037】ひき続きマグネシウムと銀をその組成比が10:1となるように100nm共蒸着して発光素子の上電極(陰極膜6)を形成した。続いてポリマー材料層7aとしてスリーボンド社製の光硬化性樹脂3052を塗布したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させた。次に、スパッタリング法によって膜厚80nmの酸化シリコン膜 SiO_x ($x: 1.5 \sim 2.5$) を製膜した。続いてスリーボンド社製の光硬化性樹脂3052を再度塗布したのち、紫外線を照射して樹脂を硬化させた(ポリマー材料層7b)。次にスパッタリング法によって膜厚80nmの酸化シリコン膜 SiO_x ($x: 1.5 \sim 2.5$) を積層した(無機材料薄膜8b)。

【0038】(比較例1) 実施例1と同様に厚さ100

μm のポリカーボネイト(PC)フィルム上にTPDとAlq3から成る発光素子を形成したのち、光硬化性樹脂によるポリマー材料層7を塗布せず、発光素子上に直接SiO_x膜(x:1.5~2.5)による無機材料薄膜8を膜厚が30から1000nmの範囲で製膜した。

【0039】実施例1および比較例1で示した電界発光素子を70℃の恒温層内で電流密度が10mA/cm² *

*となる条件で駆動したときの発光強度変化を調べた。発光素子を作成した基板の酸素透過率と発光強度が初期の半になるまでの時間を表1および表2にまとめる。実施例1で示した電界発光素子の結果が表1であり、比較例1で示した電界発光素子の結果が表2である。

【0040】

【表1】

膜厚(nm)	30	50	100	200	500	1000
素子寿命(H)	50	50	200	200	200	50
膜はがれ クラックの有無	無	無	無	無	無	有

【0041】

※ ※ 【表2】

膜厚(nm)	30	50	100	200	500	1000
素子寿命(H)	0	0	0	0	0	0
膜はがれ クラックの有無	無	無	有	有	有	有

【0042】表1において、酸化シリコンの膜厚を100nm以上にすることによって発光強度が初期の半になるまでの時間を大幅に長くすることができた。しかしながら、酸化シリコンの膜厚が1000nmになると膜にクラックが生じ、封止効果は認められなかった。比較例(表2)に示した電界発光素子は全く発光せず、酸化シリコン膜を形成する際に劣化したことがわかる。また、実施例1に示した電界発光素子に比べ、酸化シリコンの膜厚が薄い場合においても、膜はがれやクラックが認められ、発光素子上に形成したポリマー材料層7(7a, 7b)が無機材料薄膜8(8a, 8b)を割れにくいものとしていることがわかる。

【0043】実施例2~5に示した電界発光素子を70℃の恒温層内で電流密度が10mA/cm²となる条件で駆動したときの発光強度変化を調べた。発光強度が初期の半になるまでの時間を表3にまとめる。

【0044】

【表3】

サンプル	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
素子寿命(H)	200	200	200	200

【0045】無機材料薄膜8(8a, 8b)として金属窒化膜、金属膜も金属酸化膜と同様の効果がある。また、実施例5に示したようにポリマー材料層7(7a, 7b)と無機材料薄膜8(8a, 8b)とを何層にも積層することによって、薄い膜厚の無機材料薄膜においても封止効果を得ることができる。

【0046】

【発明の効果】請求項1の発明によれば、対向する電極間に有機発光材料による有機薄膜が配された構成を有する電界発光素子において、電極膜及び有機薄膜が積層される基板がポリマー材料を基材としたフィルムもしくはシートであり、有機薄膜及び電極膜をポリマー材料と無機材料薄膜から成る積層体によって被覆することにより、薄くて軽いといったポリマー材料を基材としたフィルムもしくはシートの特性を損なうことなく、発光素子を高寿命化することができる。

【0047】請求項2の発明によれば、請求項1の発明による電界発光素子において、素子を被覆する無機材料薄膜の膜厚を100~500nmとすることによって薄い、軽いといったポリマー材料を基材としたフィルムもしくはシートの特性を損なうことなく、発光素子を高寿命化することができる。

【0048】請求項3の発明によれば、請求項1または2の発明による発光素子において、ポリマー材料層と無

機材料薄膜から成る積層膜を複数のポリマー材料層及び複数の無機材料薄膜層から形成することによって、より薄い膜厚の無機材料薄膜を使用して発光素子を高寿命化することができる。

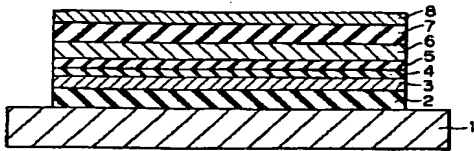
【0049】請求項4の発明によれば、請求項1ないし3のいずれか1の発明による電界発光素子において、無機材料薄膜をスパッタリング法によって製膜することにより、発光素子を高寿命化することができる。

【0050】請求項5の発明によれば、請求項1ないし4のいずれか1の発明による電界発光素子において、無機材料薄膜を金属酸化膜とすることによって発光素子を高寿命化することができる。

【0051】請求項6の発明によれば、請求項1ないし4のいずれか1の発明による電界発光素子において、無機材料薄膜を金属窒化膜とすることによって発光素子を高寿命化することができる。

【0052】請求項7の発明によれば、請求項1ないし*

【図1】



* 4のいずれか1の発明による電界発光素子において、無機材料薄膜を金属膜とすることによって発光素子を高寿命化することができる。

【図面の簡単な説明】

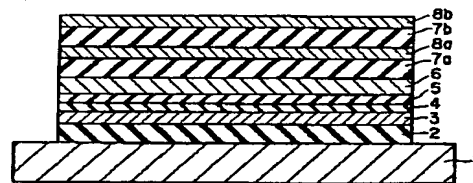
【図1】 本発明の電界発光素子の第1ないし第4の実施例における積層構造を説明するための概略構成図である。

【図2】 本発明の電界発光素子の第5の実施例における積層構造を説明するための概略構成図である。

【符号の説明】

1…ポリマーフィルムによる基板、2… SiO_x 膜、3…ITO透明電極膜、4…正孔注入層、5…有機発光材料による有機薄膜、6…陰極膜、7…ポリマー材料層、7a…第1のポリマー材料層、7b…第2のポリマー材料層、8…無機材料薄膜、8a…第1の無機材料薄膜、8b…第2の無機材料薄膜。

【図2】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.